

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-333117

(43)Date of publication of application : 17.12.1996

(51)Int.Cl. C01G 23/053
B01J 21/06

(21)Application number : 07-139517 (71)Applicant : MITSUBISHI
MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 06.06.1995 (72)Inventor : KURODA YASUO
ABE KATSUHIKO

(54) PRODUCTION OF POROUS GLOBULAR TITANIUM OXIDE PARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase specific surface area of porous globular titanium oxide particles by adding urea to an aqueous solution of titanyl sulfate containing a specific amount of titanyl sulfate and excess sulfuric acid of a prescribed molar ratio to Ti and heating the mixture, recovering deposited meta-titanic acid particles and baking the particles.

CONSTITUTION: Titanium ore such as ilmenite is heated with concentrated sulfuric acid and water is added thereto to subject to immersing treatment. The insoluble matter is removed and urea in an equimolar amount, especially 1.5-3 times by mol based on the total sulfuric radical is added to an aqueous solution of titanyl sulfate containing titanyl sulfate in an amount of 5.0-100g/l expressed in terms of TiO₂ and excess sulfuric acid of 1.0-3.0 times molar ratio to Ti. The mixed aqueous solution is heated to about 85° C to boiling point at normal pressure to hydrolyze titanyl sulfate and deposit meta-titanic acid particles. The deposited material is filtered and washed with water and baked at 650-850° C to provide the objective porous globular anatase type TiO₂ particles having 2.5-5.5µm average particle diameter and ≥30m²/g specific surface area.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision
of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-333117

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 12 月 17 日

(51) IntCl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G 23/053			C 0 1 G 23/053	
B 0 1 J 21/06			B 0 1 J 21/06	M

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-139517

(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 6 月 6 日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町 1 丁目 5 番 1 号

(72) 発明者 黒田 康雄

埼玉県大宮市北袋町 1 丁目 297 番地 三菱

マテリアル株式会社中央研究所内

(72) 発明者 阿部 克彦

埼玉県大宮市北袋町 1 丁目 297 番地 三菱

マテリアル株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 広瀬 章一

(54) 【発明の名称】 多孔質球状酸化チタン粒子の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 TiO_2 に換算して 5.0~100 g/l の硫酸チタニルとチタンに対するモル比 1.0~3.0 の過剰硫酸とを含む硫酸チタニル水溶液に、この水溶液中の全硫酸根に対し等モル以上の尿素を加えて、85℃以上、溶液の沸点以下に加熱し、析出したメタチタン酸粒子を回収して 650~850℃で焼成し、酸化チタン粒子を製造する。

【効果】 硫酸法酸化チタンの製造方法および製造原料を利用し、常圧で比較的短い反応時間で経済的に球状酸化チタン粒子を製造できる。生成物は多孔質で比表面積が大きく、粒径が比較的均一な球状の酸化チタン粒子であり、酸化分解触媒として、或いは含浸基材または触媒の担体材料として有用。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 TiO_2 に換算して5.0~100 g/lの硫酸チタニルとチタンに対するモル比1.0~3.0の過剰硫酸とを含む硫酸チタニル水溶液に、この水溶液中の全硫酸根に対し等モル以上の尿素を加えて、85℃以上、沸点以下に加熱し、析出したメタチタン酸粒子を回収して650~850℃で焼成することを特徴とする、粒度が均一で比表面積の大きい多孔質球状アナターゼ型酸化チタン粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、 SO_x や NO_x ガス等の分解触媒、触媒の担体、並びに殺菌剤を含浸させた化粧品材料等として有用な、粒度が比較的均一で比表面積の大きい多孔質の球状酸化チタン粒子の経済的な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の球状酸化チタン粒子の製造法としては、(1)チタンテトラアルコキシド等の有機チタン化合物とメタノール等の有機化合物を気相反応させ、得られた生成物を加水分解する方法（特開平2-809963号公報）、(2) Ti 濃度が1 mol/L以上の高濃度かつ強酸性（反応終了時の硫酸濃度が3.0~8.0 N）の硫酸チタニル水溶液を95~200℃で長時間加熱して加水分解させ、加水分解物を乾燥または仮焼する方法（特開平4-367512号公報）、(3)硫酸チタニル水溶液を170℃以上の高温高圧下で加水分解し、得られた含水酸化チタンを400~900℃で焼成する方法（特開平5-163022号公報）などがある。

【0003】(1)の方法は、粒度が0.1~数 μm 、BET値が20~56 m^2/g の比表面積が大きい球形酸化チタン粒子を製造できるが、原料のチタンアルコキシドが取り扱いの難しい四塩化チタンから合成される高価な材料であるため、原料コストが高くなる。

【0004】(2)の方法は、平均粒径0.5~2.5 μm 、多分散指数1.1以下、比表面積70 m^2/g 以上の比表面積が大きい球形多孔質のアナターゼ型二酸化チタン粒子を製造できる。しかし、この方法は95~200℃の加熱を、加水分解物の球径凝集化が完了するまで数日~10日以上にわたって行う必要があり、効率的ではない上、この長期間の加熱に要するエネルギーコストが高くなり、加熱も多くは沸点以上の温度で行うため、特別の反応装置が必要である。

【0005】(3)の方法でも、平均粒径0.1~5 μm 、形状係数0.9~1.0のアナターゼ型二酸化チタン粒子が得られる。ただし、この方法で得られた粒子は非多孔質であると推測される。また、(2)の方法でも述べたように、(3)の方法は高温高圧下で加水分解を行うため、オートクレーブのような特別な反応装置が必要であって、製造コストが高くなる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、安価な原料である硫酸チタニル水溶液を使用し、常圧下で比較的短時間の加水分解を行うことにより、粒度が均一で多孔質（従って、比表面積が大きい）の球状アナターゼ型酸化チタン粒子を経済的に製造することができる方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、 TiO_2 に換算して5.0~100 g/lの硫酸チタニルとチタンに対するモル比1.0~3.0の過剰硫酸とを含む硫酸チタニル水溶液に、この水溶液中の全硫酸根に対し等モル以上の尿素を加えて、85℃以上、沸点以下に加熱し、析出したメタチタン酸粒子を回収して650~850℃で焼成することを特徴とする、粒度が均一で比表面積の大きい多孔質球状アナターゼ型酸化チタン粒子の製造方法により、上記目的が達成される。

【0008】以下、本発明の方法について詳しく説明する。本発明の方法の原料は硫酸チタニル(TiOSO_4)と過剰の硫酸を含有する水溶液、即ち、硫酸チタニルの硫酸酸性水溶液である。この水溶液は、精製した硫酸チタニルを硫酸水溶液に溶解することによって調製することもできるが、工業的には、硫酸法酸化チタンの製造で採用されているのと同じ方法、即ち、イルメナイト等のチタン鉱石またはチタンスラグを硫酸で浸出し、硫酸鉄を主とする不溶物を分離することにより得ることができる。この方法により製造された硫酸チタニルの硫酸水溶液は、その色から黒液と呼ばれている。原料として用いる硫酸チタニル水溶液中には、硫酸チタニルと硫酸以外に、少量の不純物（例、硫酸鉄）を含有していてもよい。

【0009】この硫酸チタニル水溶液に尿素を加えて加熱し、硫酸チタニルを加水分解させてメタチタン酸を析出させる。この尿素の添加による硫酸チタニルの加水分解は公知の方法であるが、本発明ではこの時の加水分解を特定の条件下で行うことにより、球形のメタチタン酸粒子を析出させる。そして、このメタチタン酸粒子を濾過などにより回収して、比較的低温で焼成することにより、多孔質で比表面積が大きく、粒度が比較的均一で凝集の少ない球状の酸化チタン粒子が得られるのである。

【0010】硫酸チタニル水溶液中の硫酸チタニルの濃度は、 TiO_2 として5.0~100 g/l、好ましくは5.0~50 g/lである。この濃度が5.0 g/l未満であると、尿素を加えて加熱してもメタチタン酸粒子の析出が起らないか、或いは析出量が少なすぎて非効率である。また、硫酸チタニルの濃度が TiO_2 として100 g/lを超えると、加水分解で析出するメタチタン酸粒子が凝集する傾向が強くなり、メタチタン酸が球状粒子の凝集体として得られ、焼成後に最終的に粉砕が必要となり、均一な粒径の酸化チタン粒子を得ることが困難となる。

【0011】硫酸チタニル水溶液は、過剰の硫酸を含有する硫酸酸性水溶液とする。この過剰硫酸の量は、水溶液中のチタンに対するモル比（＝原料硫酸チタニルに対するモル比）で 1.0～3.0 の範囲内とする。硫酸チタニルがチタンと等モルの硫酸根（硫酸イオン）を含有しているので、この硫酸チタニルの硫酸根を含めた溶液中の全硫酸根の量は上記範囲より 1 モルずつ多くなり、チタンに対して 2.0～4.0 モルの割合となる。

【0012】過剰硫酸のチタンに対するモル比が 1.0 未満では、加水分解で析出するメタチタン酸粒子の形状が不定形で、球状にはならない。一方、このモル比が 3.0 を超えると、尿素の添加によるメタチタン酸粒子の析出速度が低下し、効率的ではない。このモル比は好ましくは 1.5～2.5 の範囲内である。

【0013】上記のようにチタンおよび硫酸濃度を調整した硫酸チタニルの硫酸酸性水溶液に、尿素を添加する。尿素は溶液中の硫酸根全部を中和するのに十分な量（全硫酸根と等モル以上）であればよく、多ければメタチタン酸粒子の析出速度が速くなる。好ましい尿素の添加量は、全硫酸根に対するモル比で 1.5～3 の範囲である。

【0014】尿素を添加した硫酸チタニル水溶液を、常圧で 85℃以上、溶液の沸点以下に加熱して、硫酸チタニルの加水分解を行う。この加熱により尿素がアンモニアと二酸化炭素に分解し、生成したアンモニアの触媒作用により硫酸チタニルがメタチタン酸（ $TiO_2 \cdot H_2O$ 、含水酸化チタンともいう）と硫酸に加水分解し、メタチタン酸が溶液から析出する。溶液が強酸性であるので、尿素の分解で生じた二酸化炭素は溶液から揮散する。

【0015】硫酸チタニル水溶液に予め尿素を添加して溶液中に溶解させてから加熱して加水分解を行うことにより、溶液全体において均一にアンモニアが発生するため、溶液中でメタチタン酸の析出が均一に起こる。それにより、粒径が均一に揃ったメタチタン酸粒子を短時間に析出させることができ、また理由は解明されていないが、析出したメタチタン酸粒子は球形で、しかも凝集がほとんど起こらず、せいぜい数個が凝集した粒子形態となることが判明した。

【0016】この時の加熱温度が 85℃より低いと、尿素の分解反応が極めて遅く、メタチタン酸の析出に過大な時間を要し、実用的ではない。加熱温度が沸点を超えると、オートクレーブのような高価な反応装置が必要となる。好ましい加熱温度は 90℃より高温、かつ沸点未満の温度である。加熱はメタチタン酸の析出が実質的に完了し、沈殿がある程度熟成するまで行うことが好ましく、それに要する加熱時間は一般に 7～10 時間の範囲である。

【0017】上記の加水分解反応条件からわかるように、本発明の方法は、従来より工業的に実施されている硫酸法酸化チタン顔料の製造装置および製造原料（黒

液）をそのまま利用して、常圧で実施することができ、経済的である。

【0018】上記の加熱によって析出したメタチタン酸の沈殿を濾過等の適当な固液分離手段により回収し、必要により水洗して付着した硫酸や尿素を除去した後、650～850℃の温度で焼成して、アナターゼ型酸化チタン粒子を得る。

【0019】本発明によれば、上記条件下で焼成を行うことにより、加水分解反応で生成したメタチタン酸粒子の球形の形状を保持し、それ以上の粒子の凝集を引き起こさずに、多孔質の酸化チタン粒子を得ることができる。従って、得られた酸化チタン粒子は、球形で粒径が比較的均一に揃い、凝集が少なく（せいぜい数個の粒子が凝集し）、多孔質で比表面積が大きいという特徴を有する。

【0020】上記温度範囲での焼成により多孔質の粒子が生成する理由については、図 1 に示す示差熱分析のデータから次のように推測される。まず、室温～500℃の加熱中に吸熱反応である脱水が起こって、重量が大きく減少する。次いで、500℃より高温になると脱 SO_3 が起こって重量が再び減少し、この SO_3 が抜けきることによりその跡が空孔として残ることにより多孔質の粒子が得られる。しかし、焼成温度が 850℃を超えると、焼結により空孔が塞がれ、再び非多孔質となる。また、酸化チタン粒子が多孔質であることは、その比表面積が著しく高いことからわかるが、酸化チタン粒子に精通した研究者であれば、SEM 写真からも判断することができる。

【0021】焼成温度が 650℃を下回ると、粒子は無定形となり、アナターゼ型結晶とならない場合がある上、多孔質ではなく、比表面積が著しく小さな粒子が得られる。一方、焼成温度が 850℃を超えても、上述したように酸化チタン粒子が多孔質ではなく、比表面積の小さい酸化チタン粒子が得られる。焼成温度がさらに高くなって 1000℃を超えると、粒子間の焼結が進むため、焼成後に強力な粉碎処理が必要となり、粒径分布が広がる。好ましい焼成温度は 700～800℃である。

【0022】焼成は空气中で実施すればよいが、焼成雰囲気は特に制限されるものではなく、真空中または不活性ガス中でも実施できる。ただし、焼成雰囲気が酸素を含まない場合には、格子欠陥により白色度が低下する傾向があるので、要すれば焼成後に酸素を含む雰囲気中でアニールを行う。焼成時間は温度にもよるが、通常は 10～30 分間の範囲である。

【0023】本発明の方法により製造されたアナターゼ型酸化チタン粒子は、球状（本発明では、長径／短径の比が 1.2 以内の粒子を球状と称する）の粒子がせいぜい数個凝集した状態であり、平均粒径（凝集粒子の場合は凝集粒径）は 2.5～5.5 μm の範囲内であって、粒度分布（重量分率で両側 10% ずつをカットした中央部 80% の

粒子の粒度分布、以下の実施例でも同じ)が平均粒径の $\pm 1.5 \mu\text{m}$ の範囲に入るといふ比較的均一な粒径を有している。また、この酸化チタン粒子は多孔質で、比表面積が $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上と大きい。

【0024】

【実施例1】硫酸法による酸化チタン顔料の製造用原料液(イルメナイトを濃硫酸と加熱し、次いで水を加えて浸出処理し、不溶物を除去した液)を採取し、濃度調整を行って、硫酸チタニル濃度が TiO_2 に換算して 10 g/l 、全硫酸濃度(硫酸チタニルの硫酸根も硫酸として含めた濃度)が 38 g/l (過剰硫酸のチタンに対するモル比 $=2.1$)、Fe含有量が 1.5 g/L の水溶液を調製した。

【0025】この水溶液16リットルに尿素 790 g (全硫酸根に対するモル比 $=2.1$)を添加し、 100 RPM で攪拌しながら、 95°C に加熱し、メタチタン酸がほぼ完全に析出するまでこの温度で8時間加熱した。析出した沈殿を濾別し、20倍量の水に分散させて攪拌する洗浄操作を3回行った後、 120°C で乾燥し、 121 g のメタチタン酸を得た。このメタチタン酸粒子の形状をSEM(走査式電子*

*顕微鏡)写真により確認したところ、粒径が約 $1 \sim 1.25 \mu\text{m}$ の範囲のほぼ球形の粒子が数個凝集したものが大半を占めていた。

【0026】このメタチタン酸粒子を空气中で 200°C/h の速度で表1に示す温度まで昇温させ、この温度に15分間保持して、焼成を行った。得られた各焼成物は何れもアナターゼ型酸化チタン結晶からなり、SEM写真から、粒子形状は球形で、粒子の凝集は数個程度にとどまり、平均粒径と粒度分布(重量分率で両側の10%づつをカットした残りの粒度分布)は表1に示す通りであった。表1には、BET法で測定した酸化チタン粒子の比表面積も併せて示す。表1からわかるように、焼成温度が低すぎると、無定形で比表面積の小さい非多孔質の酸化チタン粒子が得られ、焼成温度が高すぎると、アナターゼ型にはなるものの、やはり非多孔質で比表面積が著しく小さい酸化チタン粒子が得られた。

【0027】

【表1】

焼成温度 ($^\circ\text{C}$)	平均粒径 (μm)	粒度分布	比表面積 (m^2/g)	結晶形	備考
* 600	3.3	2.5~4.0	8.7	無定形	比較例
650	2.9	2.5~4.0	42.2	アナターゼ	発明例
700	2.8	2.5~4.0	57.9	アナターゼ	発明例
800	2.7	2.5~4.0	62.1	アナターゼ	発明例
850	2.7	2.0~3.5	37.3	アナターゼ	発明例
* 900	2.2	2.0~3.5	2.6	アナターゼ	比較例

(注) *: 本発明の範囲外

【0028】

【比較例1】硫酸チタニル含有量が TiO_2 に換算して 1 g/l 、全硫酸濃度が 4 g/l (過剰硫酸の対チタンモル比 $=2.2$)の硫酸チタニル水溶液8リットルに尿素 50 g (全硫酸根に対するモル比 $=2.5$)を添加し、 100 RPM で攪拌しながら 95°C まで昇温し、この温度で10時間加熱し続けたが、水溶液は僅かに白濁しただけで、沈殿はほとんど得られなかった。

【0029】

【比較例2】硫酸チタニル含有量が TiO_2 に換算して 20 g/l 、全硫酸濃度が 150 g/l (過剰硫酸の対チタンモル比 $=5.0$)の硫酸チタニル水溶液1リットルに尿素 140 g (全硫酸根に対するモル比 $=1.5$)を添加し、 100 RPM で攪拌しながら 95°C まで昇温し、この温度で10時間加熱し続けた。濾過で回収されたメタチタン酸沈殿の量は約 2 g に過ぎなかった。

【0030】

【実施例2】表2に示す硫酸チタニル濃度と過剰硫酸濃度を有する硫酸チタニル水溶液に、モル比で全硫酸根の2.5倍量の尿素を加え、得られた水溶液(沸点は約 114°C)を 100 RPM で攪拌しながら 100°C でメタチタン酸がほぼ完全に析出するまで10時間加熱した。析出した沈殿を実施例1と同様に水洗して回収し、乾燥した後、空气中 750°C で10分間焼成した。各焼成物は何れもアナターゼ型結晶で、その粒子形状、平均粒径、ならびに比表面積は表2に示す通りであった。

【0031】表2からわかるように、原料の硫酸チタニル水溶液中の硫酸チタニル濃度および過剰硫酸濃度が本発明の範囲を外れると、目的とする凝集が少なくアナターゼ型酸化チタンの球形粒子を得ることができなかった。

【0032】

【表2】

硫酸カド濃度 (TiO_2 対比)	過剰硫酸濃度 (対 Ti 比)	平均粒径 (μm)	生成粒子の 形状	比表面積 (m^2/g)	備 考
5	1.0	2.6	球状	48	発明例
10	1.0	3.0	球状	76	発明例
20	2.0	3.3	球状	55	発明例
50	2.0	4.1	球状	69	発明例
50	3.0	3.8	球状	61	発明例
100	1.5	5.3	球状	83	発明例
20	* 0.3	2.3	無定形	2	比較例
* 150	1.5	13	球の凝集体	21	比較例

(注) *: 本発明の範囲外

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、硫酸法のアナターゼ型酸化チタン顔料の製造に従来より工業的に利用されてきた製造装置および製造原料を利用し、常圧で比較的短時間の加熱により、粒径が均一に揃い、凝集度の小さい球状のメタチタン酸粒子を経済的に得ることができ、このメタチタン酸粒子を比較的低温で焼成することにより、
20 多孔質で比表面積が大きく、粒径が比較的均一な球状の酸化チタン粒子が得られる。

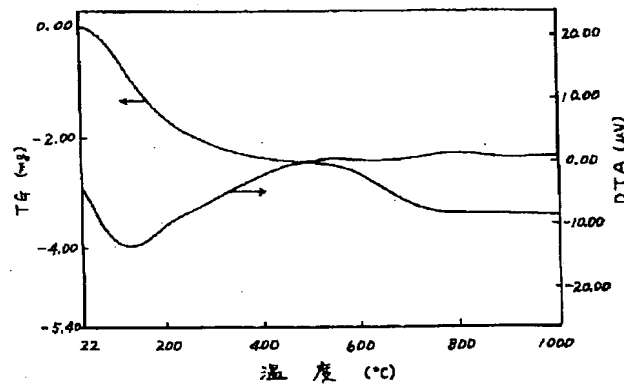
【0034】本発明の方法で製造された酸化チタン粒子

は、その大きな比表面積と粒径が比較的均一な球状粒子であるという特徴によって、それ自体を SO_x や NO_x ガス等の酸化分解触媒として利用できるほか、殺菌剤を含浸させた化粧料（例、ファンデーション用粉末）、触媒担体などといった各種の含浸基材または担体材料として幅広い用途に利用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】メタチタン酸の示差熱分析結果を示すグラフ（左軸＝重量減少率、右軸＝示差熱データ）である。

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.